

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## Calibration process for non-dispersive infra-red spectrometers

Patent Number: DE19714903  
Publication date: 1998-10-29  
Inventor(s): FISCHER HEINZ (DE); FABINSKI WALTER (DE)  
Applicant(s): FISCHER ANALYSEN INSTR GMBH (DE); HARTMANN & BRAUN GMBH & CO KG (DE)  
Requested Patent:  DE19714903  
Application Number: DE19971014903 19970410  
Priority Number(s): DE19971014903 19970410  
IPC Classification: G01J3/42 ; A61B5/08 ; G01N21/35 ; G01N21/61  
EC Classification: G01N21/35B, G01J3/28, G01N21/61  
Equivalents: JP10339669

### Abstract

A calibration process for non-dispersive infra-red spectrometers, used for measuring the ratio of 12CO<sub>2</sub>:13COS in breadth, introduces an inert gas to each of the measuring cuvettes (16,26). The respective comparison cuvettes (17,27) are filled with an inert gas and detectors (12,22) determine the null points. The calibration cuvette (21) with a suitable concentration of gas is then placed in the 12CO<sub>2</sub> beam and its effect is measured and stored. The gas to be measured is then mixed with the inert gas by means of a dosing device into the individual measuring cuvettes (16,26) until the stored concentration value is reached. The system ensures measurement results which are accurate, stable and free from the influences of ageing or drift over a long period.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 197 14 903 A 1**

(5) Int. Cl. 6:  
**G 01 J 3/42**  
A 61 B 5/08  
G 01 N 21/35  
G 01 N 21/61

(21) Aktenzeichen: 197 14 903.0  
(22) Anmeldetag: 10. 4. 97  
(43) Offenlegungstag: 29. 10. 98

DE 197 14 903 A 1

(71) Anmelder:  
Hartmann & Braun GmbH & Co. KG, 60487  
Frankfurt, DE; Fischer Analyse Instrumente  
GmbH, 04347 Leipzig, DE

(74) Vertreter:  
Schmidt, F., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 45128  
Essen

(72) Erfinder:  
Fabinski, Walter, 65830 Kriftel, DE; Fischer, Heinz,  
04155 Leipzig, DE

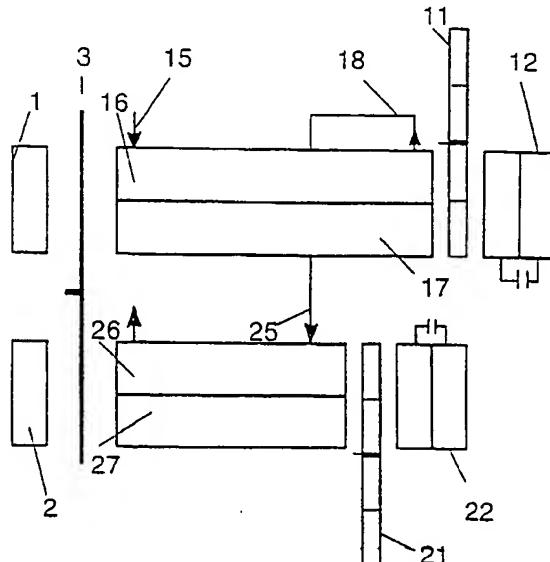
(56) Entgegenhaltungen:  
DE 40 12 454 C1  
DE 1 95 38 431 A1  
US 54 86 699

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Kalibrierung von NDIR-Spektrometern

(55) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kalibrierung von NDIR-Spektrometern zur Messung des Isotopenverhältnisses, insbesondere das Verhältnis von  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  in Atemgasen. Um beim genannten Meßverfahren hinsichtlich der auswertbaren Meßergebnisse eine Quotientenbildung insbesondere beim Verhältnis  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  über eine lange Zeit hin frei von Alterungs- oder Drifteinflüssen zu halten, und so ein langzeitstabiles genaues Meßergebnis zu erhalten, ist erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß in einem ersten Verfahrensschritt Nullgas durch die Meßküvette aufgegeben wird und der Nullpunkt eingestellt wird, daß in einem zweiten Verfahrensschritt eine Kalibrierküvette in den Strahlengang der Bezugskomponente eingeschoben wird und die angezeigte Bezugskonzentration für diesen Strahlengang gespeichert wird, und danach die Kalibrierküvette wieder ausgefahren wird, daß in einem dritten Verfahrensschritt das Meßgasgemisch über eine Dosiereinrichtung dem Nullgas zugemischt wird und die Dosierung solange erfolgt, bis die Meßkonzentration den Wert der gespeicherten Bezugskonzentration erreicht hat, und anschließend die eigentliche Messung erfolgt.



DE 197 14 903 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kalibrierung von NDIR-Spektrometern zur Messung des Isotopenverhältnisses, insbesondere das Verhältnis von  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  in Atemgasen, gemäß Oberbegriff der Patentansprüche 1 und 2.

Gemäß der EP 0 584 897 ist das Verfahren der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie – kurz NDIR – für die Analyse insbesondere von Atemgasen, sogenannter Expirationsluft angewendet. In diesem zitierten Stand der Technik wird ein Verfahren beschrieben, bei welchem je nach Fall verstoffwechselte oder nicht verstoffwechselte organische Verbindungen in der Atemluft nachgewiesen werden können, um auf bestimmte Krankheiten rückschließen zu können. Die in der Expirationsluft nachgewiesenen organischen Moleküle sind zur selektiven Bestimmbarkeit mit dem stabilen Isotop  $^{13}\text{C}$  markiert.

Die generelle Problematik bei dieser Meßanwendung ist, mit Hilfe der NDIR-Spektroskopie die verlangte Meßgenauigkeit und Selektivität zu erreichen. Bei der Quotientenbildung der Konzentrationen zweier verschiedener Gase in einem Gemisch, ist das Verhältnis in der Regel durch Unlinearitäten der Kennlinien der Einzelkomponenten verfälscht.

Am Beispiel  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ -Verhältnis heißt dies, daß der ermittelte Wert immer eine Funktion der im Meßgas vorwiegenden  $^{12}\text{CO}_2$ -Konzentration ist. D.h. daß das Verhältnis  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  selbst bei gleichbleibendem Quotienten, für unterschiedliche  $^{12}\text{CO}_2$ -Konzentrationen nicht konstant ist.

Dieser Effekt ist bekannt, wobei im Stand der Technik zur Kompensation dieses Effektes eine Korrektur durch aufwendige Linearisierungsschritte vorgenommen wird, die wegen Alterungen im Betrieb mehr oder weniger häufig wiederholt werden müssen.

Dieses Verfahren ist kostenaufwendig und kann leicht zu Meßfehlern oder Abweichungen von den tatsächlichen Größen führen. Der Grund dafür ist, daß die Kompensation bzw. Linearisierung stets auf Basis von fiktiven Werten erfolgt.

Ausgehend von dieser Problematik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Quotientenbildung insbesondere beim Verhältnis  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  über eine lange Zeit hin frei von Alterungs- oder Dritteinflüssen zu halten, und so ein langzeitstabiles genaues Messergebnis zu erhalten.

Die gestellte Aufgabe wird bei einem Verfahren der gattungsgemäßen Art erfundungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Weitere erfundungsgemäße und vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Der Kern der Erfindung gibt ein Verfahren zur Kalibrierung von NDIR-Spektrometern an, insbesondere zur Messung von Atemgasen mit einer ersten Meßkomponente, vornehmlich  $^{13}\text{CO}_2$  und einer zweiten Meßkomponente, vornehmlich  $^{12}\text{CO}_2$  und deren Verhältnis, wobei ein fester, mit einer Kalibrierküvette vorgegebener Wert der zweiten Komponente erzeugt wird, auf dessen Wert als Bezugsgröße für die Messung der ersten Komponente und des Verhältnisses beider Größen zurückgegriffen wird. D.h. es findet keine elektronische Linearisierung des oben beschriebenen Effektes mehr statt, sondern es wird die Meßanordnung auf diejenige Konzentration von  $^{12}\text{CO}_2$  kalibriert, auf welche die nachfolgende Meßreihe sich beziehen soll.

Am Beispiel einer Meßaufgabe, bei welcher das Verhältnis von  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  ermittelt werden soll wird die gestellte Aufgabe im Sinne des Anspruches 1 wie folgt gelöst.

Die erfundungsgemäße Ausführung vermeidet Fehler dadurch, daß im Meßprozeß immer auf eine konstante Bezugskonzentration bezogen wird. Dies erfolgt so, daß in einem

ersten Verfahrensschritt vor einer Messung Nullgas durch die Meßküvette geleitet wird und der Nullpunkt eingestellt wird. In einem zweiten Schritt wird eine Kalibrierküvette mit einer geeigneten Konzentration in den Strahlengang geschoben und der Ausschlag gespeichert. In einem dritten Verfahrensschritt wird die Kalibrierküvette zurückgefahren und das Meßgas dem Nullgas zudosiert. Die Zudosierung erfolgt solange, bis die Konzentration der Bezugsgröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$ , die Größe erreicht, die dem gespeicherten Ausschlag durch die Kalibrierküvette entspricht. Bei dieser Konzentration wird dann im Vierten Verfahrensschritt die eigentliche Meßreihe begonnen, d. h. die erste Konzentration  $^{13}\text{CO}_2$  und das Verhältnis beider Konzentrationen  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  für diese Meßreihe berechnet.

Eine Variante dieses Verfahrens gemäß Anspruch 2 besteht darin, die Vergleichsseite der Kalibrierküvette der Bezugskomponente mit einer vorgegebenen Konzentration zu füllen. Diese erzeugt nach Einschieben in den Strahlengang einen negativen Ausschlag. Dieser wird durch Zudosieren des Meßgases solange kompensiert, bis die Anzeige "Null" anzeigt. Die Konzentration der Meßkomponente bzw. des Verhältnisses beider Komponenten wird nun aus dem Ausschlag der Meßkomponente und dem entsprechenden Wert der Kalibrierküvette berechnet.

Am Beispiel einer oben schon erwähnten Meßaufgabe, bei welcher  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  Verhältnisse ermittelt werden, ergibt sich gemäß Anspruch 2 folgende Vorgehensweise.

Zunächst wird in einem ersten Verfahrensschritt wieder Nullgas aufgegeben. In einem zweiten Verfahrensschritt wird in den Strahlengang der Bezugsgröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$  eine Kalibrierküvette eingeschwenkt, die nur auf der Vergleichsseite mit Gas gefüllt ist. Diese erzeugt sodann einen negativen Ausschlag.

In einem dritten Verfahrensschritt wird nun Meßgas aufgegeben, und solange dosiert, bis die Anzeige auf dem Kanal der Bezugsgröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$ , zu Null wird. Nachfolgend wird nun auf dem Meßkanal die Meßreihe durch Messung, hier von  $^{13}\text{CO}_2$ , begonnen, und jeweils der Quotient zur Bezugsgröße gebildet.

In beiden Fällen wird zuvor der Ausschlag der Kalibrierküvette zur Kalibrierung der Meßkanäle herangezogen und Abweichungen gegenüber einer vorhergehenden Kalibrierung zu Überwachungszwecken verwendet.

Gegenüber dem Stand der Technik ergibt sich hierdurch der Rückgriff auf immer die gleiche und damit langzeitstabile Bezugsgröße. Dadurch entsteht eine Vereinfachung und Kostenersparnis durch Wegfall für aufwendige Linearisierungsmaßnahmen der Einzelkanäle und die langzeitstabile, von Alterungseffekten weitgehend unabhängige Ermittlung des Quotienten zweier Meßkomponenten, sowie die Verwendung der Einzelsignale für ein Konzept zur Ferndiagnose.

Die Erfindung ist hinsichtlich ihrer funktionellen Wirkungsweise durch die Zeichnung verdeutlicht und nachfolgend näher beschrieben.

Es zeigt:

Fig. 1 Der Grundaufbau eines NDIR-Spektrometers mit Kalibrierküvetten, sowohl im  $^{13}\text{CO}_2$ -Meßkanal als auch im  $^{12}\text{CO}_2$ -Meßkanal.

Fig. 1 zeigt den Grundaufbau eines NDIR-Spektrometers. Dieses wird in der nachfolgend beschriebenen erfundungsgemäßen Weise betrieben.

Der Aufbau selbst besteht aus zwei Strahlenquellen 1 und 2. Die Anordnung weist zwei Strahlengänge bzw. Meßkanäle auf. In diesem Meßbeispiel wird in dem einen Strahlengang sensitiv auf  $^{13}\text{CO}_2$  gemessen und in dem anderen Strahlengang sensitiv auf  $^{12}\text{CO}_2$ . Jeder Strahlengang weist hier also eine eigene Strahlenquelle auf. Nachfolgend zu den

Strahlenquelle ist eine sogenannte Chopperscheibe angeordnet, mit deren Hilfe Restlicht oder Streulicht eliminiert wird, und nur das Licht der Strahlenquelle welches mit einer festen Frequenz gehoppt ist, das Basis für die elektronische Auswertung des Signales ist.

Nachfolgend sind die Meßküvetten angeordnet. Jede der Meßküvetten besteht in bekannter Weise aus einer Meßküvette 16 und einer parallel angeordneten Vergleichsküvette 17. Hinter den Küvetten im  $^{13}\text{CO}_2$ -Strahlengang und im  $^{12}\text{CO}_2$ -Strahlengang ist jeweils eine entsprechende Kalibrierküvette 11 bzw. 21 angeordnet. Dahinter sind die jeweiligen Detektoren 12 und 22.

#### 1. Vorgehensweise

5

1.1. In die Meßküvette 16 des  $^{13}\text{CO}_2$ -Strahlenganges wird am Gasingang 15 sogenanntes Nullgas aufgegeben. Dieses durchströmt die Meßküvette 16 hindurch bis zum Gasausgang 18. Von dort strömt das aufgegebene Nullgas über einen Kanal bis zum Gaseintritt 25 in die Meßküvette 26 des  $^{12}\text{CO}_2$ -Strahlenganges, durch diese hindurch bis zum Gasaustritt 28.

Die jeweiligen Vergleichsküvette 17 und 27 sind mit Inertgas gefüllt.

Während der Nullgasdurchströmung wird an den Detektoren 12 und 22 der Nullpunkt eingestellt.

1.2 In den  $^{12}\text{CO}_2$ -Strahlengang wird nun die Kalibrierküvette 21 mit einer geeigneten Konzentration eingeschwenkt.

Der dabei am Detektor 22 gemessene Ausschlag wird gespeichert. Anschließend wird die Kalibrierküvette wieder ausgefahren.

1.3 Sodann wird das eigentliche zu messende Meßgas aufgegeben bzw. zum Nullgas hinzugegeben, und zwar in der oben bereits beschriebenen Weise durch die einzelnen Meßküvetten 16 und 26 hindurch. Das Meßgas wird dabei dem Nullgas soweit hinzudosiert, bis der auf dem  $^{12}\text{CO}_2$  Meßkanal gespeicherte Wert der obigen Kalibrierung erreicht wird.

1.4 Sodann kann die eigentliche Meßreihe des  $^{13}\text{CO}_2$  begonnen werden, wobei bei der Quotientenbildung  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  immer auf die kalibrierte Bezuggröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$ , bezogen wird.

#### 2. Vorgehensweise

45

2.1. In die Meßküvette 16 des  $^{13}\text{CO}_2$ -Strahlenganges wird am Gasingang 15 sogenanntes Nullgas aufgegeben. Dieses durchströmt die Meßküvette 16 hindurch bis zum Gasausgang 18. Von dort strömt das aufgegebene Nullgas über einen Kanal bis zum Gaseintritt 25 in die Meßküvette 26 des  $^{12}\text{CO}_2$ -Strahlenganges, durch diese hindurch bis zum Gasaustritt 28.

Während der Nullgasdurchströmung wird an den Detektoren 12 und 22 der Nullpunkt eingestellt.

2.2. In den Strahlengang der Bezuggröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$ , wird die Kalibrierküvette 21 eingeschwenkt, welche nur auf der Vergleichsseite mit Gas gefüllt ist. Dies erzeugt sodann einen negativen Ausschlag am Detektor 22.

2.3. Nun wird das Meßgas aufgegeben und solange mit Luft dosiert gemischt, bis der Ausschlag bzw. die Anzeige des Detektors 22 der Bezuggröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$ , Null oder nahe Null wird.

2.4. Sodann kann die eigentliche Meßreihe des  $^{13}\text{CO}_2$  begonnen werden, wobei bei der Quotientenbildung  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  immer auf die kalibrierte Bezuggröße, hier  $^{12}\text{CO}_2$ , bezogen wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Kalibrierung von NDIR Spektrometern, zur Messung des Isotopenverhältnisses, insbesondere das Verhältnis von  $^{13}\text{CO}_2$  und  $^{12}\text{CO}_2$  in Atemgasen, bei welchem mit einer Kalibrierküvette in einem ersten, und einer weiteren Kalibrierküvette in dem zweiten Strahlengang abwechselnd oder gleichzeitig kalibriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Verfahrensschritt Nullgas durch die Meßküvette aufgegeben wird und der Nullpunkt eingestellt wird, daß in einem zweiten Verfahrensschritt eine Kalibrierküvette in den Strahlengang der Bezugskomponente eingeschoben wird und die angezeigte Bezugskonzentration für diesen Strahlengang gespeichert wird, und danach die Kalibrierküvette wieder ausgefahren wird, daß in einem dritten Verfahrensschritt das Meßgasgemisch über eine Dosiereinrichtung dem Nullgas zugemischt wird und die Dosierung solange erfolgt, bis die Meßkonzentration den Wert der gespeicherten Bezugskonzentration erreicht hat, und daß nachfolgend nun auf dem Meßkanal die Messung begonnen, und jeweils der Quotient zur so kalibrierten Bezuggröße gebildet wird.

2. Verfahren zur Kalibrierung von NDIR Spektrometern, zur Messung des Isotopenverhältnisses, insbesondere das Verhältnis von  $^{13}\text{CO}_2$  und  $^{12}\text{CO}_2$  in Atemgasen, bei welchem mit einer Kalibrierküvette in einem ersten, und einer weiteren Kalibrierküvette in dem zweiten Strahlengang abwechselnd oder gleichzeitig kalibriert wird dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Verfahrensschritt Nullgas aufgegeben und der Nullpunkt eingestellt wird, daß in einem zweiten Verfahrensschritt in den Strahlengang der Bezuggröße eine Kalibrierküvette eingeschwenkt wird, die nur auf der Vergleichsseite mit Prüfgas gefüllt ist, und sodann einem negativen Meßausschlag erzeugt, daß in einem dritten Verfahrensschritt Meßgas aufgegeben, und solange dosiert wird, bis die Anzeige auf dem Kanal der Bezuggröße zu Null wird, und daß nachfolgend nun auf dem Meßkanal die Meßreihe begonnen, und jeweils der Quotient zur Bezuggröße gebildet wird.

3. Verfahren zur Kalibrierung von NDIR Spektrometern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Messung die Kalibrierküvette eingeschoben bleibt.

4. Verfahren zur Kalibrierung von NDIR Spektrometern nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Nullgas konditionierte  $\text{CO}_2$ -freie Umgebungsluft ist, mit welcher die Dosierung des Meßgases erfolgt.

5. Verfahren zur Kalibrierung von NDIR Spektrometern nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet daß das Verfahren zur Messung des Verhältnisses von  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  angewendet wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

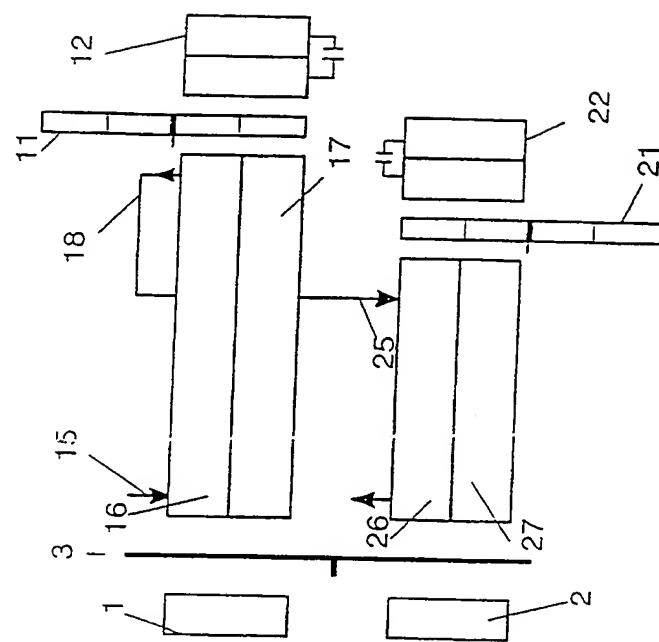


Fig. 1